

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
A 61 L 17/00

識別記号 庁内整理番号

F I  
A 61 L 17/00

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数17 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-152596

(22)出願日 平成7年(1995)5月25日

(71)出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72)発明者 富畠 賢司

京都府綾部市井倉新町石風呂1番地 グンゼ株式会社京都研究所内

(72)発明者 佐々木 郁夫

京都府綾部市井倉新町石風呂1番地 グンゼ株式会社京都研究所内

(72)発明者 鈴木 昌和

京都府綾部市井倉新町石風呂1番地 グンゼ株式会社京都研究所内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

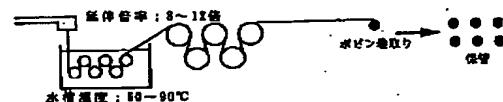
## (54)【発明の名称】 手術用縫合糸及びその製造法

## (57)【要約】

【構成】繰り返し単位として乳酸およびε-カプロラクトンを有する共重合体を必須成分とする手術用縫合糸であって、収縮率(60°C×20時間)が5.0%以下である手術用縫合糸。

【効果】柔軟で操作性が良く、加えて縫合糸としての必要強度を有するモノフィラメント縫合糸を提供できる。

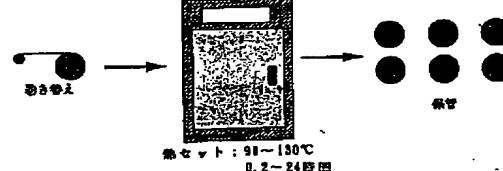
## (工程A) 増殖糸及び水中延伸



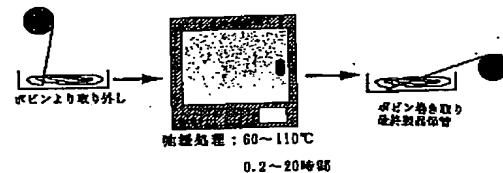
## (工程B) 再延伸 延伸倍率: 1.2~2.5倍



## (工程C) 真空下での熱セット



## (工程D) 油膜処理



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を必須成分とする手術用縫合糸であって、収縮率(60°C×20時間)が5.0%以下である手術用縫合糸。

【請求項2】GPC測定による分子量が10万～25万である請求項1に記載の縫合糸。

【請求項3】乳酸と $\epsilon$ -カプロラクトンの合計のモル量を100モル%としたときの乳酸のモル量が99.9～50モル%であり、 $\epsilon$ -カプロラクトンのモル量が0.1～50モル%である請求項1又は2に記載の手術用縫合糸。

【請求項4】引張強度が2.5g/d以上である請求項1～3のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項5】結節強度が2.0g/d以上である請求項1～3のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項6】引張伸度が50±10%である請求項1～5のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項7】結節伸度が40±10%である請求項1～5のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項8】モノフィラメントからなる請求項1～7のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項9】マルチフィラメントからなる請求項1～7のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【請求項10】繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【請求項11】繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、さらに(3)再延伸する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【請求項12】繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、(3)再延伸し、さらに(4)緊張下において熱セッティングする工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【請求項13】繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、(3)再延伸し、(4)緊張下において熱セッティングし、さらに(5)弛緩処理する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【請求項14】温水中での延伸を、温度60～90°C、かつ、延伸倍率8～12倍の条件下に行う請求項10～13のいずれかに記載の手術用縫合糸の製造法。

【請求項15】再延伸を、温度90～140°Cかつ延伸倍率1.2～2.5倍の条件下に行う請求項11～13のいずれかに記載の手術用縫合糸の製造法。

【請求項16】熱セットを、緊張状態において90～130°Cの温度下に0.2～2.4時間行う請求項12又は13に記載の手術用縫合糸の製造法。

【請求項17】弛緩処理を60～110°Cの温度下に

0.2～2.0時間行う請求項13に記載の手術用縫合糸の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、手術用縫合糸及びその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】乳酸の重合体であるポリ乳酸(ポリラクチド)及び、乳酸と他の生分解性成分の共重合体は、生体内において加水分解を受け、分解吸収される。この性質を利用して種々の生体材料への利用が試みられている。例えば、DDSのためのマイクロスフェアの素材として、あるいはフィルム状で接着防止材料として、また、チューブ状に成型して末梢神経再生用チューブとして、さらには医療用縫合糸としての利用の試みがなされている。特に、生体内分解吸収性の医療用縫合糸としては、ポリグリコール酸単独、あるいはポリグリコール酸を主体とした共重合体を原料ポリマーとしたものが数種類上市されている。しかし、乳酸、ポリグリコール酸などの生体分解吸収性材料は、単独では剛直であるためモノフィラメントとしては使い難く、マルチフィラメント糸により組紐状に編組して柔軟性を付与することが通常行われている。

【0003】しかし、多数のフィラメント糸を組み編みして作る縫合糸は、製造工程が複雑であること、感染の危険性が高くなるなどの問題がある。

【0004】従来、モノフィラメント縫合糸は上記の課題を解決し、コストを安く製造することを目的に種々検討されてきたが、縫合糸としてのしなやかさや縛り易さなどの操作性に加え、必要強度等が十分に満たされないという問題があった。

【0005】一方、これまでの乳酸系共重合体を紡糸する際に溶融紡糸は適さないとされ、乳酸系共重合体を有機溶媒に溶解させた後に湿式紡糸する方法などが試みられてきた(特開昭64-56055号公報参照)。

【0006】しかしながら、該方法でモノフィラメントを製造すると、溶媒が縫合糸に残存し、完全に溶媒を除去するのが困難であり、溶剤が含まれるために縫合糸の均一性も劣る。例えば、糸の表面に凹凸ができ易いため雑菌に汚染されやすく、また、滑り難いため結び目を作る際の抵抗となり切断されやすい。また、絶対強力自体も低い。さらに、大量の凝固剤浴用の薬剤も必要とする。

【0007】本発明の目的は、経済的にも性能的にもより好ましいモノフィラメントの医療用縫合糸を提供するとともに、マルチフィラメント糸にするにもこれまで以上に製造効率のよい医療用縫合糸を提供することにある。

【0008】さらに、本発明は、乳酸系共重合体により柔軟で操作性が良く、加えて縫合糸としての必要強度を

有するモノフィラメント縫合糸を製造するための好ましい製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の手術用縫合糸及びその製造法に関する。

【0010】項1. 繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を必須成分とする手術用縫合糸であって、収縮率(60°C×20時間)が5.0%以下である手術用縫合糸。

【0011】項2. GPC測定による分子量が10万～25万である項1に記載の縫合糸。

【0012】項3. 乳酸と $\epsilon$ -カプロラクトンの合計のモル量を100モル%としたときの乳酸のモル量が99.9～50モル%であり、 $\epsilon$ -カプロラクトンのモル量が0.1～50モル%である項1又は2に記載の手術用縫合糸。

【0013】項4. 引張強度が2.5g/d以上である項1～3のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0014】項5. 結節強度が2.0g/d以上である項1～3のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0015】項6. 引張伸度が50±10%である項1～5のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0016】項7. 結節伸度が40±10%である項1～5のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0017】項8. モノフィラメントからなる項1～7のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0018】項9. マルチフィラメントからなる項1～7のいずれかに記載の手術用縫合糸。

【0019】項10. 繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【0020】項11. 繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、さらに(3)再延伸する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【0021】項12. 繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、(3)再延伸し、さらに(4)緊張下において熱セットする工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【0022】項13. 繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を(1)溶融紡糸し、(2)温水中で延伸し、(3)再延伸し、(4)緊張下において熱セットし、さらに(5)弛緩処理する工程を含む手術用縫合糸の製造法。

【0023】項14. 温水中での延伸を、温度60～90°C、かつ、延伸倍率8～12倍の条件下に行う項1～13のいずれかに記載の手術用縫合糸の製造法。

【0024】項15. 再延伸を、温度90～140°C

かつ延伸倍率1.2～2.5倍の条件下に行う項1～13のいずれかに記載の手術用縫合糸の製造法。

【0025】項16. 热セットを、緊張状態において90～130°Cの温度下に0.2～24時間行う項12又は13に記載の手術用縫合糸の製造法。

【0026】項17. 弛緩処理を60～110°Cの温度下に0.2～20時間行う項13に記載の手術用縫合糸の製造法。

【0027】本発明の手術用縫合糸は、繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体を必須成分とする。該共重合体は、好ましくは繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンのみからなる共重合体であるが、該共重合体の均一性、収縮率、結節強度、引張強度、引張伸度、結節伸度などの各種性質に重大な悪影響を及ぼさない範囲で他の繰り返し単位を含んでいてもよい。このような他の繰り返し単位としては、生体分解吸収性の素材が好ましく、例えば、グリコール酸、トリメチレンカーボネート、ジオキサンなどが挙げられる。

【0028】本発明の手術用縫合糸は、上記の共重合体のみからなるのが好ましいが、該共重合体の均一性、収縮率、結節強度、引張強度、引張伸度、結節伸度などの各種性質に重大な悪影響を及ぼさない範囲で他の重合体を含んでいてもよい。このような他の重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンなどが挙げられる。

【0029】乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンの配合比率は、乳酸と $\epsilon$ -カプロラクトンの合計のモル量を100モル%としたとき、乳酸： $\epsilon$ -カプロラクトン=99.9～50モル%：0.1～50モル%；好ましくは90～75モル%：10～25モル%；より好ましくは87～82モル%：13～18モル%である。

【0030】乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸(ラセミ体)のいずれを用いても良いが、好ましくはL-乳酸が用いられる。

【0031】本発明の手術用縫合糸は、温水中で延伸しているため、均等に溶融紡糸後の纖維を保温することができ、均一に延伸できるため品質のばらつきがない。

【0032】本発明の手術用縫合糸を構成する繰り返し単位として乳酸および $\epsilon$ -カプロラクトンを有する共重合体の分子量は、10万～30万程度、好ましくは15万～25万程度、より好ましくは18万～25万程度である。但し、該分子量の測定はGPCによる。

【0033】本発明の手術用縫合糸の好ましい物性を以下に示す。

【0034】(1)収縮率(60°C×20分)：5.0%程度以下、好ましくは3.0%程度以下。

【0035】(2)引張強度が2.5g/d程度以上、好ましくは2.5～4.5g/d程度。

【0036】(3)結節強度が2.0g/d程度以上、好

ましくは2.0~2.5 g/d程度。

【0037】(4)引張伸度が50±10%程度、好ましくは50±5%程度。

【0038】(5)結節伸度が40±10%程度、好ましくは40±5%程度。

【0039】本発明の手術用縫合糸は、モノフィラメントであってもマルチフィラメントであっても良いが、モノフィラメントであるのが、感染の危険性を低下するために望ましい。

【0040】本発明の縫合糸は、例えば以下の工程に従い製造することができる。

【0041】(工程A) 溶融紡糸及び水中延伸

図1 (A)に示すように、繰り返し単位として乳酸およびε-カプロラクトンを有する共重合体を溶融紡糸する。溶融紡糸は従来公知の方法に従い行われるが、その具体的条件は、温度170~240°C程度である。溶融紡糸工程に供される該重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、通常15万~50万程度、好ましくは25万~35万程度である。

【0042】溶融紡糸されたフィラメントは、次いで水中延伸工程に供される。

【0043】該水中延伸工程の水槽温度は、通常60~90°C程度、好ましくは70~80°C程度である。また延伸倍率は、水槽温度により異なるが、通常8~12倍程度、好ましくは9~10倍程度である。

【0044】(工程B) 再延伸

図1 (B)に示すように、水中延伸後のフィラメントの引張強度が縫合糸として不十分であるため、さらに再延伸工程を行い、引張強度を向上させる。該再延伸は、公知のロール延伸、熱風延伸等の延伸工程が広く用いられるが、延伸の均一性において熱風延伸が好ましい。延伸条件は、特に限定されるものではないが、例えば温度90~140°C程度、延伸倍率1.2~2.5倍程度；より好ましくは110~130°Cの温度下に、1.5~1.7倍程度の延伸倍率で延伸を行えばよい。

【0045】(工程C) 緊張下での熱セット

図1 (C)に示すように、工程(A)の後必要に応じて工程(B)を行ったフィラメントについて、熱セットを行う。かかる熱セットは、緊張下、すなわち熱により糸の収縮が起こらない(長さに変化を生じない)状況下に行う。かかる熱セットの条件は、例えば該フィラメントをボビンにゆるく張力をかけて巻いた状態で恒温槽中、例えば90~130°C程度の温度下に0.2~24時間程度、より好ましくは110~125°C程度の温度下に0.5~8時間程度処理すればよい。熱セットの条件は、温度を高くしたときには処理時間を短くすることになる。

【0046】(工程D) 弛緩処理

図1 (D)に示すように、工程(C)の熱セットの後、弛緩処理を行う。該工程は、例えば該フィラメントを恒

温槽中、例えば60~110°C程度の温度下に0.2~20時間程度、より好ましくは60~80°C程度の温度下に4~20時間程度処理すればよい。この弛緩処理は、かかる弛緩処理により糸の収縮が妨げられないよう通常非緊張下に行われる。

【0047】

【発明の効果】本発明の手術用縫合糸によれば、結節強力が高く、柔軟で且つ表面が滑らかであるので結び目を作りやすく、結び目が解け難い手術用縫合糸を提供できる。また、本発明の製造法によれば、このような手術用縫合糸を安価に製造することができる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例には限定されない。

【0049】実施例1

L-乳酸とカプロラクトンの共重合体 (L-乳酸:カプロラクトン=85.5モル%:14.5モル%;GPCによる分子量約25万) のサンプル1及び2について、以下の条件下に溶融紡糸、水中延伸、再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程を行い、モノフィラメントからなる手術用縫合糸を得た。

【0050】(1)溶融紡糸

溶融温度=185°C

(2)水中延伸

温水温度=75°C、延伸倍率=9倍

(3)再延伸

延伸槽の熱風温度=130°C、延伸倍率=1.67倍

(4)ボビン巻による熱セット

恒温槽温度=115°C、処理時間=20時間

30 (5)糸の収縮を妨げない弛緩処理

恒温槽温度=60°C、処理時間=20時間

再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程後の収縮率、引張強度、結節強度、引張伸度及び結節伸度を以下の表1に示す。但し、引張試験はチャック間距離10cm、引張速度10cm/分の条件下で引張試験器を用いて行った。結節試験は、薬事法に規定される「プラスチック製縫合糸基準の強力測定法」によった。なお、表1及び表2中の値は以下の各工程後におけるものである。

【0051】(A) : 水中延伸後；

40 (B) : 再延伸後；

(C) : 緊張熱セット後；

(D) : 弛緩熱セット後；

(E) : エチレンオキサイド(EO)ガス滅菌処理(60°C×24時間)後。

【0052】また、表1及び表2中、熱収縮率は60°C×20時間処理後の熱収縮率を示し、以下の計算式によった。

【0053】

熱収縮率(%)=(L-L<sub>1</sub>)/L×100

50 L=元の長さ；L<sub>1</sub>=熱処理後の長さ

さらに、サンプル1、2の工程(A)～工程(D)の各  
処理後の温度と収縮率(%)の関係を示す。 \*【0054】 \*【表1】

工程	織度 デニール	太さ 直径 (mm)	引 張			結 節			熱収 縮率 (%)
			強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
サ (A)	2913	0.578	7574	2.60	40.5	5418	1.86	38.0	25.5
ン (B)	1748	0.448	7680	4.39	30.0	4055	2.32	26.1	24.1
ブ (C)	1726	0.444	6017	3.49	30.1	3159	1.83	23.8	12.4
ル (D)	1946	0.463	7153	3.68	51.4	4281	2.20	39.6	0.9
1 (E)	1950	0.465	7176	3.68	52.5	4428	2.27	41.5	0.3
サ (A)	3273	0.608	8837	2.70	36.4	5531	1.69	34.1	26.1
ン (B)	1964	0.471	8457	4.31	26.3	3450	1.76	17.5	24.5
ブ (C)	1889	0.458	8020	4.25	27.0	3495	1.85	16.9	11.0
ル (D)	2108	0.485	7909	3.75	41.8	4532	2.15	31.6	1.4
2 (E)	2097	0.491	8579	4.09	45.3	4446	2.12	34.0	0.2

## 実施例2

L-乳酸とカプロラクトンの共重合体 (L-乳酸:カプロラクトン=87.5モル%:12.5モル%;分子量約26万) のサンプル3について、以下の条件下に溶融紡糸、水中延伸、再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程を行い、モノフィラメントからなる手術用縫合糸を得た。

## 【0055】(1)溶融紡糸

溶融温度=185°C

## (2)水中延伸

温水温度=80°C、延伸倍率=9倍

## (3)再延伸

延伸槽の熱風温度=120°C、延伸倍率=1.67倍

## (4)ボビン巻きによる熱セット

恒温槽温度=90°C、処理時間=16時間

## (5)糸の収縮を妨げない方法での弛緩処理

恒温槽温度=60°C、処理時間=20時間

再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程後の収縮率、引張強度、結節強度、引張伸度及び結節伸度を以下の表2に示す。

## 【0056】実施例3

L-乳酸とカプロラクトンの共重合体 (L-乳酸:カプロラクトン=87.5モル%:12.5モル%;分子量約42.5万) のサンプル4について、以下の条件下に溶融紡糸、水中延伸、再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程を行い、モノフィラメントからなる手術用縫合糸を得た。

## 【0057】(1)溶融紡糸

溶融温度=185°C

## (2)水中延伸

温水温度=80°C、延伸倍率=9倍

## (3)再延伸

延伸槽の熱風温度=130°C、延伸倍率=1.67倍

## (4)ボビン巻による熱セット

30 恒温槽温度=100°C、処理時間=16時間

## (5)糸の収縮を妨げない弛緩処理

恒温槽温度=60°C、処理時間=20時間

再延伸、熱セット及び弛緩処理の各工程後の収縮率、引張強度、結節強度、引張伸度及び結節伸度を以下の表2に示す。

## 【0058】

## 【表2】

工程	織度 デニール	太さ 直径 (mm)	引 張			結 節			熱収 縮率 (%)
			強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
サ (A)	1043	0.343	3807	3.65	37.4	2378	2.28	29.7	38.7
ン (B)	802	0.301	3112	3.88	33.0	1869	2.33	34.1	18.3
ブ (C)	791	0.296	3006	3.80	38.7	1709	2.16	30.6	19.3
ル (D)	949	0.334	2676	2.82	65.0	1983	2.09	55.0	0.7
3 (E)	954	0.332	2748	2.88	63.5	2013	2.11	56.1	0.2
サ (A)	824	0.301	2983	3.62	33.4	1747	2.12	24.6	21.6
ン (B)	561	0.246	2143	3.82	33.0	1105	1.97	21.3	9.3
ブ (C)	540	0.234	2192	4.06	34.1	1188	2.20	23.3	4.7
ル (D)	566	0.247	1964	3.47	37.0	1171	2.07	27.0	0.5

4	(E)	571	0.249	1959	3.43	36.5	1199	2.10	27.4	0.3
---	-----	-----	-------	------	------	------	------	------	------	-----

各実施例により得られた縫合糸は、いずれも結節強力が高く、柔軟で且つ表面が滑らかで、手術用縫合糸として適するものであった。

【0059】なお、添付した表面拡大写真（図3）は、実施例1におけるサンプル1の（E）工程後のものを250倍に拡大したものであるが、その表面は極めて滑らかである。

【0060】一方、図2は本発明における各工程後の糸が加熱処理によってどのような収縮挙動を示すかを表したもので、実施例1におけるサンプル1の各工程後、すなわち（A）～（D）後の糸が熱処理温度によってどの

ような収縮挙動を示すかを表したものである。この結果からも明らかのように、本発明（D）工程を経ることによって約100°C以下においてはほとんど寸法変化を生じないことがわかる。

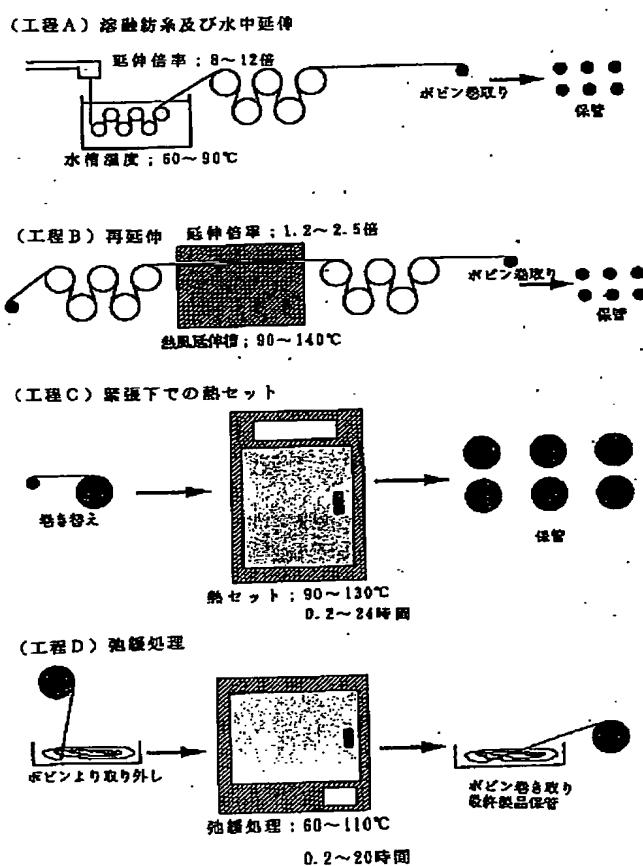
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造法の各工程を示す概略図である。

【図2】サンプル1の工程（A）～工程（D）の各処理後の温度と収縮率（%）の関係を示すグラフである。

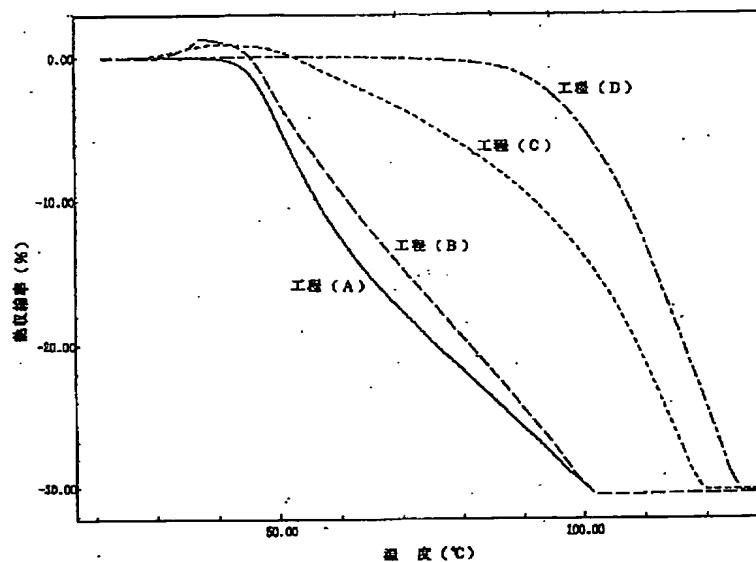
10 【図3】サンプル1の（E）工程後の繊維の形状を示す表面を拡大した図面代用写真である。

【図1】



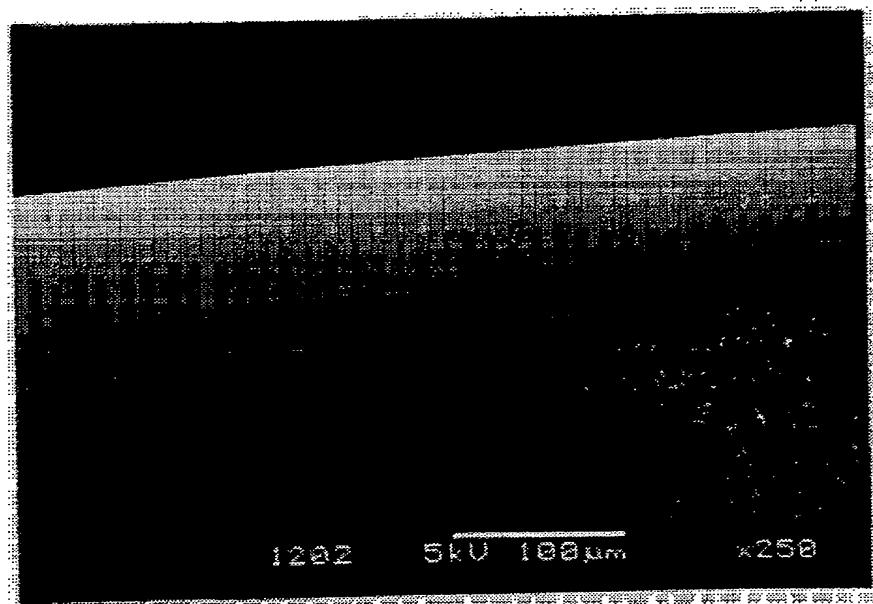
BEST AVAILABLE COPY

【図2】



【図3】

樹脂化前写真



BEST AVAILABLE COPY